

001854863

WPI Acc No: 1977-75890Y/197743

Blow moulding polyethylene terephthalate parisons - by first  
coating heated parison with vinylidene chloride aqs. dispersion and  
drying

Patent Assignee: IMPERIAL CHEM IND LTD (ICIL )

Number of Countries: 011 Number of Patents: 013

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 853808	A	19771021				197743 B
NL 7703956	A	19771025				197745
DE 2717307	A	19771110				197746
SE 7704513	A	19771114				197748
JP 52129769	A	19771031				197750
FR 2348800	A	19771223				197806
ZA 7702042	A	19780202				197816
US 4127633	A	19781128				197849
GB 1547605	A	19790620				197925
CA 1097860	A	19810324				198117
DE 2717307	C	19840719				198430
JP 85031650	B	19850723				198533
IT 1143651	B	19861022				198831

Priority Applications (No Type Date): GB 775714 A 19770211; GB 7616118 A  
19760421; GB 7629947 A 19760719; GB 7631455 A 19760728; GB 7631456 A  
19760728

Abstract (Basic): BE 853808 A

Biaxially oriented containers are produced by coating an amorphous polyethylene terephthalate parison with a vinylidene chloride copolymer (I) and axially and radially drawing the parison by blow-moulding. The improvement comprises coating the parison while it is at 40-80 degrees C, pref. 50-70 degrees C, with an aqs. dispersion of the copolymer and drying the coating prior to blow moulding. Pref. the surface of the parison is treated with a solvent (e.g. butanone) to induce crystallisation on the surface before applying the coating.

Process is partic. for prodn. of bottles for carbonated drinks, Heating the parison prior to coating enables formation of an adherent and uniform coating 20-30 u thick in only one application. The (I) coating improves the impermeability of the containers w.r.t. CO2 and O2.

Title Terms: BLOW; MOULD; POLYETHYLENE; TEREPHTHALATE; PARISON; FIRST; COATING; HEAT; PARISON; VINYLIDENE; CHLORIDE; DISPERSE; DRY

Derwent Class: A23; A32; A92; P42; P73

International Patent Class (Additional): B05D-007/02; B21C-000/00;  
B29B-011/06; B29C-013/00; B29C-017/07; B29C-049/22; B29D-009/00;  
B29D-023/03; B29K-027/00; B29K-067/00; B29L-022/00; B32B-027/36;  
C08J-007/04

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-E07; A05-E04C; A11-B02; A11-B05; A11-B10;  
A12-P06A

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 010 03- 034 04- 062 063 071 074 075 076 081 082 143 144 155 163 166  
169 170 171 28& 381 387 397 428 431 432 436 443 447 456 457  
461 463 466 470 477 494 540 575 596 597 600 633 652

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 27 17 307 C2

⑤ Int. Cl. 2:  
B29 D 23/03

②① Aktenzeichen: P 27 17 307.5-16  
②② Anmeldetag: 19. 4. 77  
④③ Offenlegungstag: 10. 11. 77  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 19. 7. 84

DE 27 17 307 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
21.04.76 GB 16118-76 19.07.76 GB 29947-76  
28.07.76 GB 31455-76 28.07.76 GB 31456-76  
11.02.77 GB 5714-77

⑦③ Patentinhaber:  
Imperial Chemical Industries Ltd., London, GB

⑦④ Vertreter:  
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.;  
Kinne, R., Dipl.-Ing.; Grupe, P., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.,  
8000 München

⑦② Erfinder:  
Addleman, Robert Leslie, Harpenden, Hertfordshire,  
GB; Parkes, William Thomas, Welwyn,  
Hertfordshire, GB

⑤⑥ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 22 38 175  
DE-OS 20 41 514  
US 34 49 479

⑤④ Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Behälters aus einem thermoplastischen Kunststoff

DE 27 17 307 C2

## Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Behälters aus einem thermoplastischen Kunststoff, bei dem ein hohler Vorformling erwärmt wird, bei dem danach auf die Innen- oder auf die Außenoberfläche wenigstens ein Überzug aus einem Vinylidenchloridcopolymeren aufgebracht wird, bei dem dann jeder der Überzüge zu einer Schicht getrocknet wird und bei dem schließlich der beschichtete Vorformling unter biaxialer Orientierung zu dem Behälter blasgeformt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Erwärmen des aus einem amorphen Polyäthylenterephthalat bestehenden Vorformlings auf eine Temperatur von 40 bis 80°C erfolgt und daß während des Aufbringens des Überzugs aus einer wäßrigen Dispersion der Vorformling auf der Erwärmungstemperatur gehalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmungstemperatur des Vorformlings 50 bis 70°C beträgt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zum Aufbringen weiterer der Überzüge der beschichtete Vorformling jeweils auf eine Temperatur von 40 bis 80°C wiedererhitzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wiedererhitzen, das Aufbringen jedes der weiteren Überzüge und das Trocknen während einer Umdrehung des Vorformlings erfolgt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff von Patentanspruch 1.

Zu einem derartigen bekannten Verfahren (US-PS 34 49 479) wird auf einen Vorformling aus einem Polyolefin eine Lösung des Beschichtungsmaterials aufgebracht und das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt. Hierbei können jedoch nur schwach anhaftende Überzüge gebildet werden, so daß die hieraus hergestellten beschichteten Behälter in ihren Gebrauchseigenschaften noch nicht befriedigend sind.

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Behälters aus einem thermoplastischen Kunststoff mit hoher Dauerstandfestigkeit, verringerter Dampf- und Gasdurchlässigkeit, angemessener Stärke der Beschichtung und mit verbesserter Haftung der Beschichtung.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale von Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

Unter Polyäthylenterephthalat (nachstehend PET) wird nicht nur das Homopolymere, das durch Polykondensation von  $\beta$ -Hydroxyäthylterephthalat gebildet wird, sondern auch Copolyester mit einem Gehalt von kleineren Mengen von Einheiten, die von anderen Glykolen oder Disäuren abgeleitet sind, beispielsweise Isophthalatcopolymere verstanden.

Aus der US-PS 36 00 208 ist ein Verfahren zum Herstellen eines beschichteten Gegenstandes für Filmbasismaterialien bekannt, bei dem eine biaxial orientierte und wärmefixierte Polyäthylenterephthalat-Folie auf einer Seite mit zwei Schichten versehen wird. Hierzu wird

eine wäßrige Dispersion eines Polymeren von Vinylidenchlorid auf die Polyäthylenterephthalat-Folie aufgebracht, bevor die Folie vollständig biaxial orientiert und wärmefixiert ist. Nach vollständiger biaxialer Orientierung und Wärmefixierung der beschichteten Folie wird eine zweite Schicht aus einem Polymeren oder Copolymeren von Vinylmonochloracetat aufgebracht. Das bekannte Verfahren dient jedoch nicht zur Herstellung von beschichteten Behältern, bei denen es auf eine geringe Dampf- und Gasdurchlässigkeit ankommt.

Trotz der Notwendigkeit, einen unzulässigen Grad an Blockkristallisation in dem Vorformling zu verhindern, welche durch Erhitzen verursacht werden würde, kann es günstig sein, die Oberflächenkristallisation des Vorformlings durch Vorbehandlung mit einem Lösungsmittel, beispielsweise Butanon (Methyläthylketon) zu unterstützen. Eine solche Behandlung führt zu einer Oberflächenrauhigkeit, welche die Verzahnung der anschließend aufgetragenen Beschichtungen auf den Vorformling fördert. Der Effekt ist direkt proportional zu sowohl der Zeit als auch der Temperatur der Behandlung und mit Butanon wird beispielsweise eine feingradige (etwa 1  $\mu$ m) Rauigkeit, verbunden mit einer gut entwickelten, kugligen Textur, die sich 30 bis 50  $\mu$ m von der Oberfläche nach innen erstreckt, durch Behandlung des Vorformlings bei 40 bis 60°C für eine Zeitspanne von 1 bis 2 Minuten erhalten.

Andere anwendbare Lösungsmittel sind Aceton, Chloroform, Äthylacetat, m-Kresol und Trichloräthylen.

Durch Beschichten der auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 80°C erhitzten Vorformlinge kann ein festhaltender und gleichförmiger Überzug mit größerer Dicke, beispielsweise in der Größenordnung von 20 bis 30  $\mu$ m in einer einzigen Beschichtungsstufe erzielt werden. Falls diese Überzugsdicke unangemessen ist, kann der beschichtete Vorformling mit einer Vielzahl von weiteren Schichten versehen werden, um nach der Trocknung die notwendige Dicke zu erreichen.

Zur Vermeidung einer übermäßigen Erhitzung des amorphen PET-Vorformlings während des Trocknens der wäßrigen Dispersion, welche zur Entwicklung von Kristallinität in dem PET-Vorformling führen könnte, wird die Trocknung unter Verwendung eines Infrarotheizers durchgeführt, der bei einer Temperatur unter 1000°C arbeitet. Bei Arbeitstemperaturen unter 1000°C wird die Strahlung durch das Wasser in der wäßrigen Dispersion ohne übermäßige Erhitzung des PET-Vorformlings selbst absorbiert; das Wasser wirkt quasi als Filter gegen die Infrarotstrahlung.

Während der Trocknungsstufe kann der Vorformling rotiert werden, um eine gleichmäßige Erhitzung und ferner eine gleichmäßige Überzugsdicke zu schaffen. Somit kann ein PET-Vorformling in der Form eines Rohres mit einem geschlossenen Ende in seiner Längsachse horizontal aufgestellt werden und um diese Längsachse rotiert werden.

Gewünschtenfalls können Mehrfachüberzüge kontinuierlich auf den PET-Vorformling aufgebracht werden. Hierbei kann der Vorformling in seiner Längsachse horizontal aufgestellt und um die Längsachse rotiert werden. Während der Vorformling rotiert, wird er zuerst durch einen Infrarotheizer bei 40 bis 80°C erhitzt. Danach nimmt er einen Überzug einer wäßrigen Dispersion von einem Auftragspunkt, beispielsweise einem flexiblen Auftragsmesser bzw. einer flexiblen Rakel auf. Dann wird das Wasser abgedampft und der beschichtete Vorformling auf 40 bis 80°C mit Hilfe von einem oder mehreren Infrarotheizern erhitzt, die angrenzend an

den rotierenden Vorformling aufgestellt sind, so daß der Überzug getrocknet und der Vorformling wieder erhitzt wird, bevor eine Umdrehung des Vorformlings vollendet ist; daher wird beim Erreichen des Auftragspunktes bei Vollendung einer Umdrehung ein weiterer Überzug der wäßrigen Dispersion über den getrockneten Überzug aufgebracht. Somit kann ein Mehrschichtüberzug als eine Spirale auf dem Vorformling gebildet werden.

Der Überzug kann auf der Innen- oder Außenoberfläche des Vorformlings und durch Sprühen oder Tauchbeschichtung aufgebracht werden.

Es wurde gefunden, daß das Beschichten der Innenseite des Vorformlings insbesondere vorteilhaft ist, wo die resultierende Flasche für kohlen säurehaltige Getränke vorgesehen ist. Somit stellt der Überzug eine Trennschicht zwischen dem Getränk und der Flaschenwand dar und vermindert somit die Kohlendioxidmenge, die durch Polyäthylenterephthalat selbst absorbiert wird. Dies ermöglicht die Anwendung von dünneren Überzügen, um einen gegebenen Kohlendioxidverlust zu erreichen. So ist es in einigen Fällen möglich, einen Überzug auf der Innenseite des Vorformlings mit einer Stärke zu versehen, die nur halb so groß ist wie diejenige, welche auf der Außenseite des Vorformlings erforderlich sein würde, um einen gleichen Kohlendioxidverlust zu ergeben.

Bei Verwendung zur Herstellung von Flaschen für kohlen säurehaltige Getränke diffundiert ferner das Kohlendioxid leicht durch die Flaschenwand, wobei ein äußerer Überzug nach einer Zeitspanne, die zur Blasenbildung ausreicht, ist, leicht die Haftung verliert. Im Gegensatz dazu wird ein Überzug auf der Innenoberfläche durch den Druck der kohlen säurehaltigen Flüssigkeit fest an der Stelle gehalten, selbst wenn die Haftung aus irgendeinem Grund verlorengeht.

Die Vinylidenchloridcopolymer-Dispersion kann irgendeine üblich verwendete Dispersion sein, die beim Aufbringen von Sperrüberzügen auf Kunststoffmaterialien Verwendung findet. Vorzugsweise ist es eine wäßrige Dispersion eines Copolymeren von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril und/oder Methylacrylat, ggf. mit einem Gehalt von Einheiten, die von anderen Monomeren abgeleitet sind, beispielsweise Methylmethacrylat, Vinylchlorid, Acrylsäure oder Itaconsäure. Besonders brauchbare Vinylidenchloridcopolymeren sind solche mit einem Gehalt von 5 bis 10 Gew.-% von Acrylnitril- und/oder Methylacrylateinheiten und ggf. mit einem Gehalt bis zu 10 Gew.-% Einheiten, die von ungesättigten Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure abgeleitet sind. Die Dispersionen können vorzugsweise oberflächenaktive Mittel, beispielsweise Natriumalkylsulfonate enthalten.

Der Vorformling kann beispielsweise durch Spritzgießen oder Extrusion hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch folgende Beispiele erläutert, wobei alle Prozentangaben auf das Gewicht bezogen sind.

#### Beispiel 1

Ein amorpher Spritzgußvorformling mit 2 cm Durchmesser, 7 cm Länge und 0,15 cm Dicke wurde aus einem Polyäthylenterephthalathomopolymeren mit einer Eigenviskosität von 0,75 dl g<sup>-1</sup>, gemessen bei 25°C an einer 1%igen Lösung in o-Chlorphenol, hergestellt.

Der Vorformling wurde in einem Ofen auf 60°C erhitzt und danach in einer wäßrigen Dispersion eines Vinylidenchlorid (92%)/Methylacrylat (8%)-Copolyme-

rem mit einem Gehalt von Carboxylgruppen, die von einer Spur copolymerisierter Acrylsäure stammen, eingetaucht. Die Dispersion besaß einen Feststoffgehalt von 50% und enthielt als oberflächenaktives Mittel ein Natriumalkylsulfonat. Der Vorformling wurde in die Dispersion 2 Sekunden lang eingetaucht und danach mit warmer Luft getrocknet. Der resultierende Überzug besaß eine Dicke von 20 µm.

Der beschichtete Vorformling wurde danach bei 95°C erhitzt und längs und radial in einem Blasformverfahren gestreckt, um eine biaxial orientierte Flasche mit 15 cm Höhe und 6 cm Maximaldurchmesser mit einer Minimalwanddicke von 0,015 cm zu bilden.

Der Vorformling konnte vor dem Blasformen ohne Verlust des Überzugs gehandhabt werden und es gab keine Schichtentrennung des Überzugs beim Blasformen.

#### Beispiel 2

Zum Vergleich wurde das Beispiel 1 wiederholt, wobei jedoch der Vorformling bei Zimmertemperatur (20°C) beim Beschichten gehalten wurde. Der resultierende Überzug, welcher eine Dicke von 3 µm besaß, war wenig festhaftend und wurde leicht aufgespalten und während der Handhabung und während des Blasformverfahrens leicht abgezogen.